

ESTERIFIKASI *l*-MENTOL DAN ANHIDRIDA ASETAT DENGAN VARIASI RASIO MOL REAKTAN

Nuraini Usawatun Chasana, Rurini Retnowati*, Suratmo

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email : rretnowati@ub.ac.id

ABSTRAK

Ester merupakan senyawa berbau harum, yang dapat diperoleh dari reaksi antara alkohol dan asam karboksilat. Senyawa tersebut banyak digunakan dalam industri parfum, kosmetik, dan makanan. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan esterifikasi terhadap *l*-mentol dengan anhidrida asetat dan mengetahui pengaruh rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1) terhadap produk ester yang dihasilkan. Reaksi dilakukan dengan mencampurkan senyawa *l*-mentol, anhidrida asetat dan katalis H_2SO_4 98 % dalam pelarut dietil eter dalam refluks selama 1 jam. Hasil sintesis dianalisis berdasarkan penentuan sifat fisik (warna, bau) dan dikarakterisasi dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), Spektrofotometri Infra Merah (FT-IR), Kromatografi Gas (KG), dan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa hasil sintesis masih berupa campuran yaitu *l*-mentol dan *l*-mentil asetat, berupa cairan berwarna kuning dan berbau khas *mint*. Rasio mol *l*-mentol dan anhidrida asetat mempengaruhi produk *l*-mentil asetat. % rasio tertinggi *l*-mentil asetat yaitu sebesar 18,79 % pada rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 2:1. Sedangkan rendemen tertinggi senyawa *l*-mentil asetat yaitu sebesar 28,28 % pada rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 2:1.

Kata kunci: Esterifikasi, *l*-mentol, anhidrida asetat, rasio mol

ABSTRACT

Ester is an aromatic compound, important for perfumery industry, fragrant and food flavours. It is commonly synthesized from an alcohol and carboxylic acid. This paper reports the esterification result of *l*-menthol using acetic anhydride, and also study the mole ratio of *l*-menthol/acetic anhydride toward the ester formation. It was applied 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 mole ratios, 98% sulfuric acid catalyst and using diethyl ether as a solvent. All the reactions were performed for 1 hour under reflux condition. The products were identified their physical appearance such as color and odor, and also was characterized using Thin Layer Chromatography (TLC), Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (IR), Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). It was found that the product is a yellow liquids and has a mint flavour. The highest *l*-menthyl acetate was achieved at 18.79 % yield when 2:1 mole ratio of *l*-menthol/acetic anhydride was applied. The mole ratio importantly influence the *l*-menthyl acetate yields, and the highest *l*-menthyl acetate was achieved at 28.28 % yield when 2:1 mole ratio of *l*-menthol/acetic anhydride was applied.

Keywords: Esterification, *l*-menthol, acetic anhydride, mole ratio

PENDAHULUAN

Mentol merupakan komponen utama minyak atsiri tanaman *Mentha* (*Mentha piperita*, *Mentha arvensis*, dan sebagainya) dan juga dapat diperoleh dari hasil sintesis [1], senyawa tersebut berupa kristal yang mempunyai aroma seperti *mint* [3], memberikan sensasi dingin dan menyegarkan [2]. Secara struktur senyawa tersebut termasuk senyawa alkohol

monoterpen siklik, berupa alkohol sekunder dan mempunyai 8 stereoisomer [2]. Mentol alami mempunyai sifat optis aktif yaitu konfigurasi *l*-mentol [3] yang disebut levomentol, dan berdasarkan sistem IUPAC 2-isopropil-5-metil-sikloheksanol dengan berat molekul 156,27 g/mol dan mempunyai rumus molekul (C₁₀H₂₀O) [4].

Anhidrida asetat dengan rumus molekul (CH₃CO)₂O mempunyai bau yang tajam dengan berat molekul 102,09 g/mol, titik didih (760 mmHg) 138,6 °C, dan titik lebur -73 °C. Reaksi anhidrida asetat dengan alkohol menghasilkan senyawa ester, senyawa tersebut digunakan sebagai pereaksi dalam reaksi esterifikasi karena merupakan turunan asam karboksilat paling reaktif setelah asil halida. Kegunaan anhidrida asetat pada umumnya sebagai pereaksi dalam pembuatan ester asetat, asetilasi pada obat-obatan dan pereaksi lainnya [5].

Ester dapat disintesis melalui reaksi esterifikasi, antara lain esterifikasi Fischer, esterifikasi dengan asil halida, dan esterifikasi menggunakan asam karboksilat dengan diena terkonjugasi [6]. Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi antara lain waktu reaksi, pengadukan, katalisator, temperatur reaksi, dan perbandingan reaktan [7]. Katalis yang dapat digunakan yaitu asam sulfat dan asam klorida. Ester merupakan senyawa berbau harum dan sering digunakan dalam pemberi aroma pada makanan maupun parfum [8].

Senyawa mentol dapat dibuat menjadi mentil asetat dengan reaksi esterifikasi Fischer menggunakan katalis asam. Menurut penelitian Roji (2001) diperoleh rendemen (-)-mentil asetat sebesar 29,57 % dari (±)-mentol:anhidrida asetat 4:1 pada temperatur 30 °C selama 48 jam [9] tapi belum diperoleh informasi pengaruh rasio mol *l*-mentol dan anhidrida asetat, sehingga dalam penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi Fischer *l*-mentol dan anhidrida asetat pada berbagai mol rasio dalam refluks dengan temperatur 60 °C selama 1 jam.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan berderajat p.a produk *Merck* kecuali disebutkan lain meliputi plat KLT silika GF₂₅₄, anhidrida asetat, dietil eter, asam sulfat 98 %, natrium bikarbonat, magnesium sulfat heptahidrat, etil asetat, n-heksana, metanol, akuades (teknis), *l*-mentol (teknis) merk RRT Xinjing, dan gas nitrogen (teknis).

Peralatan gelas yang digunakan adalah seperangkat alat refluks dilengkapi dengan corong tetes (kapasitas 100 mL), gelas arloji, *vial*, corong gelas, corong pisah (kapasitas 125 mL), gelas kimia (kapasitas 50 mL, 100 mL), pipet tetes, pengaduk gelas, labu takar (kapasitas

100 mL). Selain itu juga termometer, mortar, cawan porselen, neraca analitik (*Precision Advanced*) dan pipet mikro (*Acura Manual 825*) dengan volume 0,5 – 10 μL . Sedangkan instrumentasi yang digunakan adalah FT-IR (Shimadzu-8400 Series), KG (*Agilent J&W HP-5*) dilengkapi kolom HP-5 berisi fasa diam 5 % fenil / 95 % metilpolisiloksan (nonpolar), panjang kolom 30 m, dan diameter kolom 0,320 mm, serta KG-SM (Shimadzu QP-2010 Series) dilengkapi kolom Restek Rtx-5MS berisi fasa diam 5 % fenil / 95 % metilpolisiloksan (nonpolar), panjang kolom 30 m, dan diameter kolom 0,320 mm.

Prosedur

Esterifikasi *l*-Mentol

Esterifikasi *l*-mentol:anhidrida asetat pada variasi rasio mol 1:1 (E1); 2:1 (E2); 3:1 (E3); 4:1 (E4); dan 5:1 (E5) dilakukan dengan ditimbang sebanyak 3,90 g (0,025 mol); 7,82 g (0,050 mol); 11,72 g (0,075 mol); 15,63 g (0,10 mol) dan 19,53 g (0,125 mol), kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam labu leher 3, ditambah pelarut dietil eter, dan anhidrida asetat masing-masing sebanyak 2,36 mL (0,025 mol). Selanjutnya 0,12 g (0,001 mol) katalis asam sulfat 98 % ditambahkan ke dalam campuran tersebut dan direfluks selama 1 jam pada temperatur 60 °C. Campuran hasil sintesis ditambah larutan NaHCO_3 5 % hingga mencapai pH akuades, selanjutnya 2 lapisan yang terbentuk yaitu fasa organik dan fasa air dipisahkan. Fasa organik ditambah MgSO_4 anhidrat sebanyak 0,013 mol pada E1; 0,019 mol pada E2; 0,015 mol pada E3; 0,011 mol pada E4; dan 0,015 mol pada E5. Selanjutnya fasa organik dimasukkan dalam *vial* dan diuapkan pelarutnya dengan pengaliran gas nitrogen sampai berat konstan. Selanjutnya disimpan dalam *vial* tertutup di lemari pendingin untuk dilakukan analisis selanjutnya.

Karakterisasi Senyawa *l*-mentol dan Campuran Hasil Sintesis

Karakterisasi senyawa *l*-mentol dan campuran hasil sintesis dilakukan berdasarkan penentuan sifat fisik (warna, bau) dan dianalisis dengan KLT, FT-IR, KG, dan KG-SM. Monitoring reaksi esterifikasi dilakukan pada plat silika GF_{254} yang telah diaktivasi dalam oven selama 5 menit pada temperatur 110 °C dengan eluen n-heksana:etil asetat 9:1, dan penampak noda larutan H_2SO_4 5 % dalam metanol. Kromatogram yang diperoleh berupa noda dihitung nilai *Retardation factor* (R_f) nya.

Analisis gugus fungsi senyawa *l*-mentol dan campuran hasil sintesis dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR menggunakan metode lapisan tipis. Sampel dilapiskan pada lempeng NaCl. Selanjutnya lempeng NaCl diletakkan diantara dua celah *cell holder* yang

dilewati berkas sinar dan dibuat spektrum IR-nya pada rentang bilangan gelombang 4000 – 400 cm⁻¹.

Analisis menggunakan KG dilakukan dengan cara menyuntikkan campuran hasil sintesis sebanyak 0,5 µL dengan kecepatan aliran gas 14 mL/menit, detektor FID (*Flame Ionized Detector*) dengan temperatur 250 °C, temperatur injektor 250 °C, dan temperatur kolom 50 °C. Data yang diperoleh berupa kromatogram. % area puncak digunakan untuk menentukan rasio senyawa penyusun hasil sintesis.

% rasio senyawa *l*-mentil asetat dalam senyawa penyusun hasil sintesis diperoleh dengan menggunakan persamaan 1 sebagai berikut.

$$\% \text{ Rasio} = \frac{\% \text{ area } l\text{-mentil asetat}}{\% \text{ area senyawa penyusun hasil sintesis}} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1)$$

Sedangkan massa *l*-mentil asetat hasil penelitian diperoleh dengan menggunakan persamaan 2 sebagai berikut.

$$\text{Massa } l\text{-mentil asetat} = \frac{\% \text{ area } l\text{-mentil asetat}}{\% \text{ area senyawa penyusun hasil sintesis}} \times \text{massa campuran hasil sintesis (g)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Selanjutnya, rendemen senyawa *l*-mentil asetat hasil penelitian diperoleh dengan menggunakan persamaan 3 sebagai berikut.

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{massa } l\text{-mentil asetat hasil penelitian}}{\text{massa } l\text{-mentil asetat teoritis}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

Analisis menggunakan KG-SM dilakukan dengan cara menyuntikkan senyawa *l*-mentol sebanyak 0,5 µL dengan kondisi operasional yaitu temperatur kolom 50 °C, temperatur injektor 225 °C, tekanan gas 10,9 kpa, kecepatan aliran gas 20,9 mL/menit, Split ratio 33, dan gas pembawa He. Sedangkan analisis terhadap campuran hasil sintesis dilakukan dengan menyuntikkan campuran tersebut sebanyak 0,5 µL dengan kondisi operasional yaitu temperatur kolom 70 °C, temperatur injektor 310 °C, tekanan gas 10,9 kpa, kecepatan aliran gas 179,4 mL/menit, Split ratio 158, dan gas pembawa He. Data yang diperoleh berupa TIC dan spektrum massa. Data TIC hasil analisis KG-SM terhadap *l*-mentol digunakan untuk mengetahui kemurniannya dan spektrum massa dari puncak TIC *l*-mentol yang diperoleh digunakan untuk mengetahui pola fragmentasi senyawa *l*-mentol untuk dibandingkan dengan spektrum massa senyawa *l*-mentol pada pustaka WILEY7.LIB. Sedangkan data TIC hasil analisis KG-SM terhadap campuran hasil sintesis digunakan untuk mengetahui profil komponen senyawa penyusun hasil sintesis dan komposisinya.

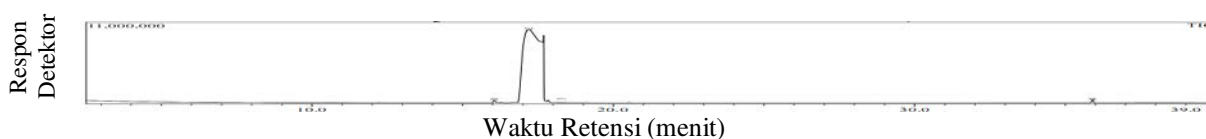
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil esterifikasi diperoleh senyawa berupa cairan berwarna kuning dan berbau khas *mint*. Karakterisasi senyawa *l*-mentol dan senyawa penyusun hasil sintesis dilakukan dengan KLT, FT-IR, KG, dan KG-SM. Analisis senyawa hasil sintesis dengan KLT diperoleh kromatogram berupa 2 noda berwarna kuning kecoklatan dengan R_f noda I = 0,38, menurut Poltor (2000) harga R_f senyawa *l*-mentol dalam ekstrak daun Peppermint dan daun Spearmint dengan eluen n-heksana:etil asetat 9:1 [10]. Sedangkan R_f noda II = 0,80 diduga adalah R_f produk esternya.

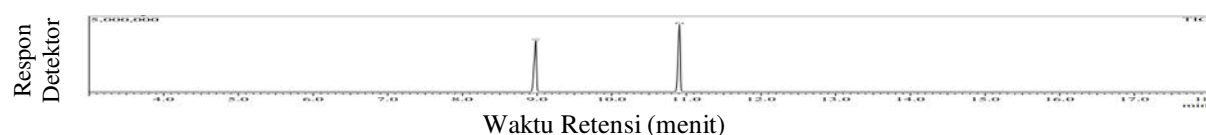
Data spektrum IR menunjukkan adanya gugus ester yaitu adanya vibrasi ulur C=O pada bilangan gelombang $1737,74\text{ cm}^{-1}$, vibrasi ulur C–O pada bilangan gelombang $1245,93\text{ cm}^{-1}$. Selain itu adanya vibrasi ulur O–H pada bilangan gelombang $3353,98\text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi ulur C–O alkohol sekunder pada bilangan gelombang $1024,13\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa hasil esterifikasi masih mengandung *l*-mentol.

Analisis dengan KG dan KG-SM menunjukkan telah terbentuk senyawa *l*-mentil asetat dengan area dan TIC yang berbeda dari puncak awalnya. Analisis kromatogram campuran hasil sintesis dengan KG diperoleh 2 puncak, puncak I dengan waktu retensi (t_R) = 7,434 menit diduga adalah *l*-mentol sedangkan puncak II dengan t_R = 9,467 menit diduga adalah *l*-mentil asetat, senyawa tersebut mempunyai t_R lebih lama dibanding *l*-mentol dikarenakan sifatnya yang nonpolar sehingga lebih tertahan pada kolom.

Analisis TIC dari KG-SM terhadap senyawa *l*-mentol diperoleh TIC dengan 1 puncak pada t_R = 17,029 menit disajikan pada Gambar 1. Sedangkan analisis TIC dari KG-SM terhadap campuran hasil sintesis diperoleh TIC dengan 2 puncak disajikan pada Gambar 2.



Gambar 1. TIC *l*-mentol (Kolom Restex Rtx-5)



Gambar 2. TIC campuran hasil sintesis (Kolom Restex Rtx-5)

TIC pada Gambar 2. menghasilkan 2 puncak yang mengindikasikan adanya 2 komponen, komponen hasil sintesis puncak I dengan t_R = 8,948 menit menghasilkan spektrum

massa dengan puncak $m/z = 155, 138, 123, 95, 81, 71, 67$, dan 41 dimana puncak tersebut mempunyai kemiripan 97% dengan puncak m/z dari fragmentasi senyawa *l*-mentol pada pustaka WILEY7.LIB. Sedangkan komponen hasil sintesis puncak II dengan $t_R = 10,880$ menit menghasilkan spektrum massa dengan puncak $m/z = 138, 123, 109, 95, 81, 67, 55, 43$, dan 41 dimana puncak tersebut mempunyai kemiripan 97% dengan puncak m/z dari fragmentasi *l*-mentil asetat pada pustaka WILEY7.LIB.

Hasil analisis KG-SM terhadap senyawa *l*-mentol dan campuran hasil sintesis menunjukkan perbedaan t_R *l*-mentol sebelum dan sesudah disintesis. Hal ini diduga adanya perbedaan kondisi operasional analisis. Rasio mol mempengaruhi rendemen *l*-mentil asetat yang diperoleh dari reaksi esterifikasi. Berikut disajikan data analisis dengan KG terhadap senyawa penyusun hasil sintesis seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Data % rasio dan rendemen senyawa *l*-mentil asetat hasil reaksi esterifikasi

Rasio mol <i>l</i> -mentol: anhidrida asetat	Puncak I (%)	Puncak II (%)	Rasio <i>l</i> -mentil asetat (%)	Rendemen <i>l</i> -mentil asetat (%)
E1	31,16	16,90	16,90	7,67
E2	21,21	18,79	18,79	28,28
E3	42,14	8,69	8,69	11,51
E4	50,73	3,46	3,46	8,28
E5	42,30	6,30	6,30	16,76

Berdasarkan Tabel 1. diperoleh % rasio tertinggi *l*-mentil asetat menggunakan persamaan 1 yaitu sebesar $18,79\%$ pada reaksi esterifikasi dengan rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 2:1 (E2), sedangkan % rasio terendah *l*-mentil asetat yaitu sebesar $3,46\%$ pada reaksi esterifikasi dengan rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 4:1 (E4). Selain itu juga diperoleh rendemen *l*-mentil asetat tertinggi menggunakan persamaan 3 yaitu sebesar $28,28\%$ pada reaksi esterifikasi dengan rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 2:1 (E2), sedangkan rendemen *l*-mentil asetat terendah diperoleh yaitu sebesar $7,67\%$ pada reaksi esterifikasi dengan rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 1:1 (E1).

KESIMPULAN

Esterifikasi *l*-mentol dan anhidrida asetat dengan katalis H_2SO_4 98% menghasilkan produk campuran yaitu *l*-mentol dan *l*-mentil asetat, berupa cairan berwarna kuning dan berbau khas *mint*. Rasio mol *l*-mentol dan anhidrida asetat mempengaruhi produk *l*-mentil asetat. % rasio tertinggi *l*-mentil asetat yaitu sebesar $18,79\%$ diperoleh dari reaksi esterifikasi

pada rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 2:1. Sedangkan rendemen *l*-mentil asetat tertinggi yaitu sebesar 28,28 % diperoleh dari reaksi esterifikasi pada rasio mol *l*-mentol:anhidrida asetat 2:1.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Farco, J.A. and O. Grudmann, 2013, *Mini-Review in Medical chemistry*, Vol.13, No.1, pp.124-131.
- 2 Shimada, Y., Y. Hiroto, T. Baba, S. Kato, A. Sugihara, S. Moriyama, Y. Tominaga and T. Terai, 1999, *Enzymatic Synthesis of l-menthol Esters in Organic Solvent-Free System*, Journal AOAC, Vol. 76, pp.1139-1142.
- 3 Trombetta, D., F. Castelli, M.S. Grazia, V. Venuti, M. Cristani, C. Daniele, A. Saija, G. Mazzanti and G. Bisignano, 2005, *Mechanisms of Antibacterial Action of Three Monoterpenes*, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, Vol.49, No.6, pp.2474-2478.
- 4 Eur, Ph., USP, JP, 2013, *l-Menthol Pharma and l-Menthol Flakes Pharma*, Technical Information, WF-No. 121608.
- 5 Oecd, S., 1997, *Initial Assesment Report : Acetic Anhydride* CAS N^o : 108-24-7, 6th Siam, Unep Publication, Paris.
- 6 Fessenden, R.J. and J.S., Fessenden, 1999, *Kimia Organik Edisi Ketiga Jilid kedua*, Erlangga, Jakarta.
- 7 Nurul, M.H. dan Zuliyana, 2010, *Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) Dari Minyak Dedak dan Metanol dengan Proses Esterifikasi Dan Transesterifikasi*, Skripsi, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro, Semarang.
- 8 Soerawidjaja dan H., Tatang, 2005, *Minyak-lemak dan produk-produk kimia lain dari kelapa*, Handout kuliah Proses Industri Kimia, Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- 9 Roji, M., J.L.L., Poh and Ng.T., Soo, 2001, *Enantioselective Synthesis of (-)-Menthyl Acetate in A Batch Stirred Tank Reactor: Effects of Fed Batch Feeding Strategy*, 15th Symposium of Malaysia Chemical Engineering SOMCHE 2001 (E2-3).
- 10 Poltor, L.S.W., A. Amico, N. Gordon, C. Martin, D. Sandifor and M.W. Poltor, 2000, *Analysis of Peppermint Leaf and Spearmint Leaf Extracts by Thin-Layer Chromatography*, Journal of Chemical Education, Vol. 85, No. 1, pp. 133-134.